

Production of a nano-scale powder made from large grain starting material comprises separating out the starting material particles, vaporizing by laser irradiation, recondensing, and removing the nano-scale particles formed

Publication number: DE10160817 (A1)

Publication date: 2003-06-26

Inventor(s): GOTTFRIED HEIKO [DE]; KRAEMER MICHAEL [DE]; TRAGESER BERTHOLD [DE]; STAUPENDAHL GISBERT [DE]; KURLAND HEINZ-DIETER [DE]; GRABOW JANET [DE]

Applicant(s): DEGUSSA [DE]

Classification:

- international: B01J2/00; B01J8/42; B01J19/12; C01B13/14; C01B21/072; C01B31/36; C01G25/02; B01J2/00; B01J8/24; B01J19/12; C01B13/14; C01B21/00; C01B31/00; C01G25/00; (IPC1-7): B22F9/14

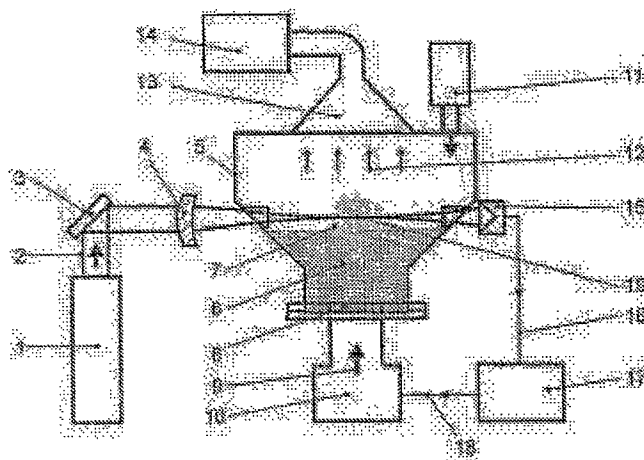
- European: B01J2/00; B01J8/42; B01J19/12B; C01B13/14B; C01B21/072T; C01B31/36; C01G25/02; Y01N6/00

Application number: DE20011060817 20011211

Priority number(s): DE20011060817 20011211

Abstract of DE 10160817 (A1)

Production of a nano-scale powder made from large grain starting material comprises: separating out the starting material particles; vaporizing the particles by laser irradiation; recondensing the particles to form the nano-scale particles; removing the nano-scale particles from the region of the interaction; and removing the nano-scale particles. An Independent claim is also included for a device for producing the nano-scale powder made from large grain starting material comprising: a reaction chamber (5); an operating gas supply (10) for producing a particle-gas eddy (7) made from the starting material (6) and the operating gas (9) in the chamber; a unit (14) for removing the nano-scale particles; and a laser arrangement (1, 2, 3, 4). Preferred Features: The starting material particles are separated using a flowing fluid, preferably a gas stream. The laser irradiation is produced using a high performance laser, preferably a carbon dioxide (CO₂) laser.





①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 101 60 817 A 1**

⑤1 Int. Cl. 7:
B 22 F 9/14

⑳ Aktenzeichen: 101 60 817.9
㉔ Anmeldetag: 11. 12. 2001
㉕ Offenlegungstag: 26. 6. 2003

DE 101 60 817 A 1

㉗ Anmelder:
Degussa AG, 40474 Düsseldorf, DE

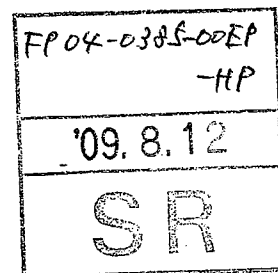
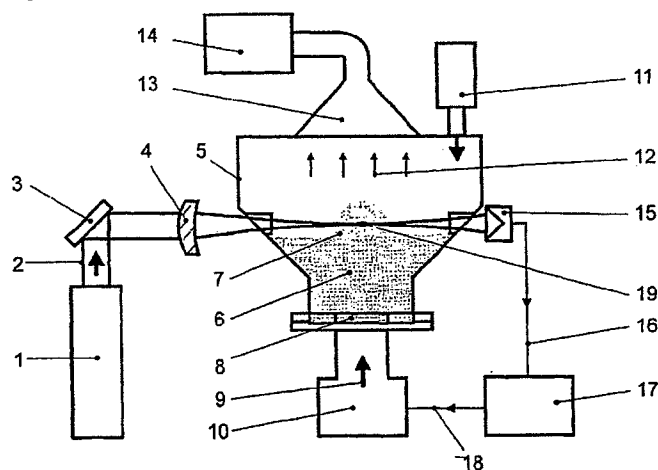
㉘ Erfinder:
Gottfried, Heiko, 61137 Schöneck, DE; Krämer,
Michael, 63477 Maintal, DE; Trageser, Berthold,
63579 Freigericht, DE; Staupendahl, Gisbert, 07751
Kunitz, DE; Kurland, Heinz-Dieter, Dr., 35043
Marburg, DE; Grabow, Janet, 07743 Jena, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Verfahren und Vorrichtung zur Erzeugung von nanoskaligen Pulvern durch Laserverdampfung

⑤7 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung nanoskaliger Pulver aus grobkörnigem Ausgangsmaterial (6) mittels Laserverdampfung, umfassend die Schritte: (a) Vereinzeln der Teilchen des Ausgangsmaterials (6); (b) Verdampfen der vereinzelteten Teilchen des Ausgangsmaterials (6) durch Laserstrahlung (2); (c) Rekondensieren der verdampften Teilchen zu nanoskaligen Teilchen; (d) Abführen der nanoskaligen Teilchen aus dem Bereich (19) der Wechselwirkung mit der Laserstrahlung (2) und (e) Abscheiden der nanoskaligen Teilchen, sowie eine Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens.



DE 101 60 817 A 1

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Erzeugung von nanoskaligen Pulvern aus grobkörnigem Ausgangsmaterial durch Laserverdampfung, vorzugsweise mittels leistungsstarker CO₂-Laser.

[0002] Heutzutage ist der weltweite industrielle Wettbewerb zunehmend geprägt durch den Einsatz neuer Werkstoffe, die optimierte und zum Teil gänzlich neue Produkteigenschaften ermöglichen oder die Herstellung immer kompakterer Bauteile erlauben. Dabei gewinnen nanoskalige keramische Pulver mit einer Korngröße von wenigen Nanometern rasant an Bedeutung. Diese Pulver weisen eine Reihe physikalisch-chemischer Besonderheiten auf, die aus ihren extrem geringen Abmessungen resultieren, z. B. extrem hohe spezifische Oberflächen, hohe Oberflächenenergie oder Besonderheiten im Phasenumwandlungsverhalten. Ihre thermodynamischen und kinetischen Parameter wie etwa kurze Diffusionswege spiegeln sich z. B. beim Sintern in hohen Sinteraktivitäten und damit vergleichsweise niedrigen Sintertemperaturen sowie in ganz spezifischen Eigenschaften der Sinterkörpern wieder. Bei den Sinterkörpern ist vor allem eine mögliche Superplastizität von Interesse. Ein weiteres Potential besitzen nanoskalige Pulver jedoch auch vor allem für die Herstellung dünner Schichten in der Elektronikindustrie oder als Bestandteil von speziellen Verbundwerkstoffen.

[0003] Es sind verschiedene Techniken zur Herstellung nanoskaliger Pulver bekannt. Neben den Herstellungswegen aus flüssiger Phase, wie etwa Fällung, hydrothermische Verfahren und Sol-Gel-Methoden, wurden auch Gasphasentechniken angewandt. Ein besonders flexibles Verfahren unter letzteren stellt die Methode der Pulverherstellung durch Laserverdampfung dar. Sie zeichnet sich einerseits durch die große Bandbreite im Hinblick auf die chemische Zusammensetzung möglicher Ausgangsmaterialien, andererseits auch im Hinblick auf deren Konsistenz aus. Das Grundprinzip dieses Verfahrens wurde erstmals vor mehr als zwei Jahrzehnten von Kato (M. Kato: Preparation of ultrafine particles of refractory oxides by gas evaporation method. Japan J. Appl. Phys. 15 (1976) 757-760) beschrieben. Das Ausgangsmaterial kann dem Verdampfungsprozess entweder in kompakter fester Form (Fig. 1a), d. h. als gesinterte Keramiken (auch Keramik-Abfälle) oder in Form von relativ grobkörnigem Ausgangsmaterial (Fig. 1b) zugeführt werden, das in einem für die Verdampfung geeigneten Gefäß deponiert ist. Das Ausgangsmaterial wird dann im Fokus eines Laserstrahls verdampft. Ein kontinuierlich strömendes Trägergas transportiert die rekondensierenden Partikel schnell aus der sehr kleinen Region hoher Temperatur im Laserstrahlfokus in kühlere Bereiche. Dort kommt das Partikelwachstum zum Erliegen. Voraussetzung für enge Korngrößenverteilungen in den Pulvern ist daher eine konstante Strömung, mit der die rekondensierenden Partikel rasch aus der Verdampfungszone herausransportiert werden. Die rekondensierten nanoskaligen Partikel werden dann durch die Trägergasströmung weiter zur Abscheidung hin befördert.

[0004] Um hohe Verdampfungsraten für die keramischen Ausgangsmaterialien zu erreichen, werden CO₂-Laser eingesetzt, da deren emittierte Wellenlänge (typisch: $\lambda = 10,6 \mu\text{m}$) von Keramikmaterialien (z. B. im Vergleich zu der des Nd:YAG-Lasers) sehr gut absorbiert wird. Ein weiterer Vorzug ist die Skalierbarkeit ihrer Ausgangsleistung bis in den Multi-kW-Bereich bei gutem Wirkungsgrad.

[0005] Mordike und Mitarbeiter (H.-Y. Lee, W. Riehmann, B. L. Mordike: Sintering of nanocrystalline ZrO₂ and zirconia toughened alumina (ZTA). J. Europ. Ceram. Soc. 10 (1992) 245-253; H.-Y. Lee, W. Riehmann, B. L. Mor-

dike: Charakterisierung von laserzerstäubten nanoskaligen Oxidpulvern. Z. Metallk. 84 (1993) 79-84) haben die Methode der Laserverdampfung genauer untersucht und weiterentwickelt, wobei die Pulverausbeuten aber auf wenige Gramm pro Stunde beschränkt blieben.

[0006] In anderen Arbeiten (E. Müller, Ch. Oestreich, U. Popp, G. Michel, G. Staupendahl, K.-H. Henneberg: Characterization of nanocrystalline oxide powders prepared by 002 laser evaporation. KONA - powder and particle 13 (1995) 79-90; G. Michel, E. Müller, Ch. Oestreich, G. Staupendahl, K.-H. Henneberg: Ultrafine ZrO₂ powder by laser evaporation: Preparation and properties. Materialwissenschaft und Werkstofftechnik 27 (1996) 345-349; G. Staupendahl, G. Michel, G. Eberhardt, E. Müller, Ch. Oestreich, W. Vogelsberger, J. Schlegel: Production of nanosized zirconia particles by pulsed CO₂ laser evaporation. J. Laser Appl. 11 (1999) 14-20) wurde detailliert untersucht, wie die Größe der erzeugten Partikel und deren Verteilung durch die experimentellen Parameter gesteuert und optimiert werden können. Wesentliche Einflußfaktoren sind dabei die Leistung des Lasers, die Fläche des Fokus und dessen Lage relativ zur Targetoberfläche, die Translationsgeschwindigkeit des Targets relativ zum Laserstrahl, die Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases, der Arbeitsmodus des Lasers (kontinuierlicher (cw) oder gepulster (pw) Betrieb) und Pulslänge und -folgefrequenz im Falle des pw-Betriebes.

[0007] Im Ergebnis dieser Untersuchungen, die sich vor allem auf oxidische Systeme, insbesondere ZrO₂ konzentrierten, konnten einerseits sehr kleine Partikel von wenigen nm Durchmesser bei sehr schmalen Größenverteilungen erzeugt werden, andererseits die Ausbeuten gegenüber den früheren Arbeiten wesentlich gesteigert werden, z. B. in die Größenordnung 100 g/h für ZrO₂.

[0008] Bei allen bisher genutzten Verfahren bzw. Anordnungen blieben jedoch Probleme ungelöst, die vor allem für eine großtechnische Nutzung der Laserverdampfung von entscheidender Bedeutung sind. Hier sind vor allem eine möglichst hohe Effizienz der Pulverproduktion, die Sicherung eines kontinuierlichen Prozessablaufs und die Möglichkeit seiner weitgehenden Automatisierung zu nennen.

[0009] Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren und eine Vorrichtung zu schaffen, die unter Beibehaltung aller prinzipiellen Vorzüge der Erzeugung nanoskaliger Pulver durch Laserverdampfung, also die hohe Flexibilität im Hinblick auf die eingesetzten Materialien und die große Variationsbreite bezüglich der Partikelgrößen und der Größenverteilungen, die Kontinuität und Automatisierbarkeit des Prozessablaufes bei möglichst hoher Effizienz der Pulverproduktion gewährleisten.

[0010] Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Erzeugung nanoskaliger Pulver aus grobkörnigem Ausgangsmaterial mittels Laserverdampfung, umfassend die Schritte:

- (a) Vereinzeln der Teilchen des Ausgangsmaterials,
- (b) Verdampfen der vereinzelteten Teilchen des Ausgangsmaterials durch Laserstrahlung,
- (c) Rekondensieren der verdampften Teilchen zu nanoskaligen Teilchen,
- (d) Abführen der nanoskaligen Teilchen aus dem Bereich (19) der Wechselwirkung mit der Laserstrahlung und
- (e) Abscheiden der nanoskaligen Teilchen,

und durch eine Vorrichtung zur Erzeugung nanoskaliger Pulver aus grobkörnigem Ausgangsmaterial, mit einer Reaktionskammer, einer Arbeitgaszufuhr zur Erzeugung eines Teilchen-Gas-Wirbels aus dem grobkörnigen Ausgangs-

material und dem Arbeitsgas in der Reaktionskammer und einer Einrichtung zur Abscheidung des erzeugten nanoskaligen Pulvers sowie einer Laserstrahlanordnung zur Erzeugung eines Bereichs der Wechselwirkung zwischen Laserstrahl(en) und Teilchen-Gas-Wirbel in der Reaktionskammer.

[0011] Unter "nanoskaligen" Pulvern sind im Sinne dieser Erfindung Pulver aus Teilchen mit einem Durchmesser im Bereich von Nanometern, bevorzugt von 1 bis 1.000 nm zu verstehen. Diese nanoskaligen Pulver werden häufig auch als ultrafeine Pulver bezeichnet. Das Verfahren dient vorzugsweise zur Herstellung von nanoskaligen keramischen Pulvern, wie etwa keramischer Metalloxide, keramischer Metallnitride und keramischer Metallocarbide, kann aber prinzipiell auch zur Herstellung anderer nanoskaliger Pulver, wie z. B. nichtkeramischer Metalloxide, nichtkeramischer Metallnitride und Metalloide verwendet werden. Bevorzugt können mit dem erfindungsgemäßen Verfahren nanoskalige AlN -, ZrO_2 -, yttriumstabilisierte ZrO_2 - und SiC -Pulver hergestellt werden.

[0012] Das Ausgangsmaterial wird in relativ grobkörniger Form, d. h. mit einer Korngröße, die deutlich über dem Durchmesser der gewünschten nanoskaligen Partikel liegt, vorgelegt. Vorzugsweise beträgt der Teilchendurchmesser des Ausgangsmaterials 1 bis 1.000 μm .

[0013] Dieses grobkörnige Ausgangsmaterial wird im Gegensatz zu der bisher üblichen Verfahrensweise, bei der man es in einem geeigneten Verdampfungsgefäß als relativ dicke, kompakte Schicht deponiert, im ersten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens vereinzelt, und zwar vorteilhafterweise so, dass der direkte mechanische Kontakt und damit insbesondere der direkte Wärmeaustausch zwischen den Ausgangspartikeln weitgehend reduziert wird. So kann vermieden werden, dass große Teile der durch den Laserstrahl eingebrachten Energie in das kalte Reservoir des Ausgangsmaterials abfließen und für den Verdampfungsprozess verloren gehen, worin der entscheidende Nachteil der im Stand der Technik bekannten Varianten besteht. Folge dessen ist eine merkliche Steigerung der Effizienz des Verdampfungsprozesses. Ein weiterer Vorzug der Partikel-Vereinzelung ist die Vermeidung der Ausbildung von Schmelzkörpern, die sich bei kompakt liegendem Ausgangsmaterial im Pulverreservoir ausbilden und große Probleme im Hinblick auf die Verfahrenskontinuität bewirken. Die Vereinzelung der Teilchen des Ausgangsmaterials erfolgt vorzugsweise durch ein strömendes Fluid, besonders bevorzugt durch einen Gasstrom.

[0014] Es sind aber auch andere Verfahren zur Vereinzelung der Teilchen des Ausgangsmaterials anwendbar, z. B. 2-Stoffdüsen und Systeme, die nach dem Ejektor- bzw. Injektor-Prinzip arbeiten. So können z. B. die Techniken der Pulververdüsung, die von Methoden der Oberflächenveredelung mittels Laserstrahlung (wie etwa Laserbeschichtung und Laserauftragsschweißen) bekannt sind, eingesetzt werden. Besonders vorteilhaft können dabei speziell für das Laserauftragsschweißen entwickelte Düsenformen sein, bei denen Laser- und Pulverstrahl coaxial zueinander laufen. Das Pulver wird dabei durch mehrere ringförmig um den Laserstrahl angeordnete Einzeldüsen so zugeführt, dass sich die einzelnen Pulverstrahlen gerade im Fokus der Laserstrahlung treffen. Dies bedeutet günstige Bedingungen für eine hohe Effizienz der Teilchenverdampfung.

[0015] Wird Vereinzelung durch einen Gasstrom bewirkt, so wird die Zusammensetzung des Arbeitsgases vorrangig durch die gewünschten physikalisch-chemischen Prozesse bei der Bildung des nanoskaligen Pulvers bestimmt. Im einfachsten Fall kann dies gereinigte Pressluft sein, z. B. bei oxidischen Pulvern. Ist sauerstofffreies Arbeiten erforder-

lich, z. B. bei nichtoxidischen Pulvern, sind Inertgase zu verwenden.

[0016] In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Vereinzelung der Teilchen in einem an sich bekannten Fließbett, das in einer Reaktionskammer angeordnet ist, indem durch regulierte Zufuhr eines Arbeitsgases ein Teilchen-Gas-Wirbel erzeugt wird. Die Strömung dieses Arbeitsgases kann dabei durch eine Vorrichtung zur Arbeitsgaszufuhr so gesteuert werden, dass ein definierter Teilchen-Gas-Wirbel entsteht, dessen Parameter den Verfahrensforderungen entsprechen. Dazu gehören erstens eine ausreichende räumliche Trennung der Ausgangspartikeln, zweitens eine jedoch ausreichende Partikeldichte, um eine weitgehende Absorption ($> 90\%$) der Laserstrahlung zu sichern, und drittens eine geometrische Ausdehnung, die definierte Wechselwirkungsbedingungen mit der Strahlung gewährleistet. Um die Position des Teilchen-Gas-Wirbels und seine Geometrie gut zu fixieren, können Leitbleche zur Führung des Wirbelbereichs vorgesehen sein.

[0017] Im nächsten Verfahrensschritt werden die vereinzelteten Ausgangspartikeln durch einen Laserstrahl, insbesondere durch den Strahl eines Hochleistungslasers, wie etwa eines CO_2 -Lasers, der sowohl kontinuierlich als auch gepulst betrieben werden kann, verdampft. Dabei soll die Strahlung so geformt, d. h. üblicherweise scharf fokussiert sein, dass sich eine Wechselwirkungszone Strahlung-Pulver ergibt, die kleine Aufenthaltsdauern des verdampften Materials in ihr sichert.

[0018] Das Rekondensieren der Teilchen, das auch durch gezieltes Kühlen, z. B. Quenchen, unterstützt werden kann, sollte in möglichst kurzer Zeit erfolgen. Dies ist üblicherweise bei einer kleinen Aufenthaltsdauer in der Wechselwirkungszone Strahlung-Pulver der Fall. So kann das Wachstum der nanoskaligen Teilchen in einer Größenordnung gehalten werden, die letztlich den gewünschten Teilchendurchmesser bei möglichst definierter, schmaler Größenverteilung garantiert.

[0019] Diesem Ziel dient auch der weitere Verfahrensschritt, nämlich der Abtransport der nanoskaligen Teilchen aus dem Wechselwirkungsvolumen. Der Abtransport soll dabei bevorzugt möglichst schnell erfolgen, z. B. durch eine geeignete Gasströmung, wobei dieses Gas vorzugsweise das Arbeitsgas des Fließbetts ist, das bereits zur Vereinzelung der Ausgangsteilchen in dem Teilchen-Gas-Wirbel genutzt wurde. Ein rascher Abtransport kann durch ein zusätzliche Absaugung unterstützt werden. Besonders vorteilhaft ist es, wenn die optische Achse des Laserstrahls und die Strömung des Arbeitsgases senkrecht aufeinander stehen, da so optimale Voraussetzungen für einen raschen Abtransport des nanoskaligen Pulvers aus der Wechselwirkungszone gegeben sind.

[0020] Der Laserstrahl wird vorzugsweise über geeignete Vorrichtungen zur Strahlführung, z. B. Spiegel, und eine Fokussiereinrichtung, z. B. eine Fokussierlinse, die geeigneterweise justierbar ist, gebündelt in die Reaktionskammer gelenkt. Ein wichtiger Parameter des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Strahlungsintensität des Lasers, die vorzugsweise im gesamten Wechselwirkungsbereich mit den Teilchen konstant sein sollte, um eine schmale Größenverteilung der nanoskaligen Partikeln zu erreichen. Zu vermeiden ist insbesondere, dass durch einen in Richtung des fokussierten Laserstrahls zu weit ausgedehnten Teilchen-Gas-Wirbel Wechselwirkungen im Bereich vergleichsweise niedriger Intensität erfolgen, die einerseits die Bildung relativ großer Nanoteilchen bewirken, andererseits sogar lediglich zum Aufschmelzen der Ausgangspartikeln führen können mit den Folgen einer erhöhten Tendenz zur unerwünschten Schmelzkörperbildung. Deshalb können die Strahlwege

des Lasers vom Eintritt in die Reaktionskammer bis zum Anfang der Wechselwirkungszone und von deren Ende bis zum Austritt aus der Reaktionskammer durch entsprechende Strahlführungselemente, wie etwa ein Strahleintrittsrohr und ein Strahlaustrittsrohr, gekapselt werden. Neben der Begrenzung der Strahlwege des Lasers kann auch der Teilchen-Gas-Wirbel durch geeignete Einrichtungen, wie etwa Leitbleche, räumlich begrenzt werden.

[0021] Ein wesentlicher Faktor für die Effizienz der Erzeugung nanoskaliger Pulver mittels Laserverdampfung ist die Optimierung des Intensitätsprofils der Laserstrahlung im Bereich der Wechselwirkung mit den Pulverteilchen. Deren Verdampfung erfordert eine gewisse Schwellintensität, die nur in mehr oder weniger großen Teilen des fokussierten Strahls, bei Strahlen mit Gaußprofil sind dies die zentrumsnahen Teile, erreicht wird. Die Außenbereiche des Strahls tragen nicht zur Verdampfung bei, obwohl hier beträchtliche Teile der Strahlungsleistung angesiedelt sind. Es ist offensichtlich, dass dadurch merkliche Einbußen an Effizienz auftreten. Deshalb ist es vorteilhaft, eine erfindungsgemäße Variante des Mehrstrahlverfahrens zu nutzen, bei dem die zum Verdampfungsprozess genutzte Gesamtleistung durch mehrere Strahlen mit im Allgemeinen gleicher Leistung zugeführt wird.

[0022] Vorteilhafterweise wird die Gesamtleistung in mehreren, vorzugsweise 3 bis 5 gleich starken Teilstrahlen zugeführt. Im typischen Fall geht jeder Teilstrahl von einem separaten Laser aus; die Teilstrahlen können aber auch durch Strahlteilung eines großen Lasers erzeugt werden. Die Einzelstrahlen werden so in das Wechselwirkungsgebiet fokussiert, dass entweder definierte Intensitätsverteilungen, z. B. Quasi-Rechteck-Profile entstehen, oder durch Nebeneinanderlegung der Einzelstrahlen eine mittelnde Wirkung im Hinblick auf die Inhomogenitäten des Teilchen-Gas-Wirbels auftritt.

[0023] Das bedeutet, dass die Wechselwirkungszone beim Mehrstrahlverfahren jedoch nicht unbedingt wie beim Einzelstrahlverfahren ein dünner zylindrischer Fokusschlauch ist, sondern es kann auch Linienfokus günstig sein, wenn das Arbeitsgas orthogonal zu dieser Fläche strömt. Diese Option des quasi-rechteckiges Intensitätsprofil hat im Hinblick auf die Verdampfungseffizienz merkliche Vorteile, da man so mit nicht zu hohen Intensitäten arbeiten kann und dennoch die Intensitätsschwelle für die Verdampfung überschritten wird.

[0024] Bei der Mehrstrahlanordnung werden die Laser mit ihren Versorgungseinrichtungen und Kühlaggregaten so kompakt wie möglich aufgestellt, um eine platzsparende und einfache Führung der Einzelstrahlen zur Reaktionskammer zu realisieren. Der Strahlführung und der Fokussiereinrichtung kommen dabei besondere Bedeutung zu. So sollten geeignete Justierelemente eine präzise Positionierung der Einzelstrahlen in der Wechselwirkungszone erlauben, wodurch insbesondere bei Mehrstrahlanordnungen eine definierte Ausleuchtung der Wechselwirkungszone mit nach Wunsch variablen Intensitätsverteilungen möglich ist. Vorzugsweise sind z. B. Spiegel frei positionierbar und einzelne Fokussierlinse der Fokussiereinrichtung justier- und in Strahlrichtung ausreichend verschiebbar.

[0025] Einer der Hauptvorteile von Mehrstrahlanordnungen ist, dass es durch die Aufteilung der Gesamtstrahlungsleistung (von z. B. 10 kW) in schwächere Einzelstrahlen (z. B. 5×2 kW) möglich ist, Transmissionsbauelemente (z. B. Linsen oder Fenster) für die Einkopplung der Strahlung in die Reaktionskammer zu nutzen. Damit ergibt sich die Möglichkeit, die Reaktionskammer vakuumdicht abzuschließen, was einerseits ein großer Vorteil für die universelle Nutzung des Verfahrens ist, da Restriktionen in Bezug

auf das Arbeitsgas (Gasart, Gasdruck) und auf das zu verdampfende Material (dann auch für nichttoxische Keramiken geeignet) weitgehend entfallen, und andererseits das mögliche Entweichen von Nanopulver aus einer offenen Kammer, was aus Gründen des Arbeitsschutzes bedenklich wäre, verhindert wird.

[0026] Es sei angemerkt, dass es derzeit für Multi-kW-Einzelstrahlen (von z. B. 10 kW) keine geeigneten Transmissionsbauelemente gibt, in diesen Fällen also mit offener Reaktionskammer und Fokussierspiegeln gearbeitet werden muss.

[0027] Im letzten Verfahrensschritt wird schließlich das so erzeugte nanoskalige Pulver durch geeignete, an sich bekannte Vorrichtungen, wie etwa Zyklone und Filter, abgetrennt. Dabei kann es von Vorteil sein, durch Trennmethoden wie Windsichtung o. ä. das gewünschte nanoskalige Pulver von eventuell durch das Arbeitsgas verschlepptem grobkörnigem Ausgangsmaterial oder im Verdampfungsprozess selbst entstandenen unerwünschten grobkörnigen Pulveranteilen zu trennen.

[0028] In einer bevorzugten Ausführungsform werden die Hauptverfahrensschritte ergänzt durch die kontinuierliche Nachfüllung von Ausgangsmaterial in das Fließbettreservoir. Dass dies problemlos mit bekannter Technik möglich ist, ist ein weiterer Vorzug der vorliegenden Erfindung.

[0029] Eine weitere Ergänzung dient der Prozessautomatisierung. Es ist mit bekannten Mitteln (z. B. geeigneten Detektoren für CO_2 -Laserstrahlung) möglich, während des Verdampfungsprozesses denjenigen Anteil von Laserstrahlung zu registrieren, der beim Durchgang durch die Zone der Wechselwirkung mit dem Ausgangsmaterial weder absorbiert noch gestreut wurde. Vorzugsweise soll dieser Anteil möglichst klein, d. h. $< 10\%$ sein, damit die Effizienz optimal bleibt; andererseits sollte die Dichte des Teilchen-Gas-Wirbels so gering wie möglich gehalten werden, damit der räumliche Abstand der Ausgangspartikel möglichst groß ist. Durch diese zwei Randbedingungen hat man eine signifikante Möglichkeit, über das gemessene Strahlungssignal und den Vergleich mit einem Sollwert (z. B. 2% der eingestrahlichten Gesamtleistung) die Arbeitsgaszufuhr so zu regulieren, dass ein im zeitlichen Mittel weitgehend konstanter Teilchen-Gas-Wirbel realisiert und der Verdampfungsprozess genau im Optimum gehalten werden kann. Aus diesem Regelkreis kann auch ein Signal für die gegebenenfalls erforderliche Nachfüllung von Ausgangsmaterial abgeleitet werden, so dass Kontinuität und Automatisierbarkeit des Prozesses gesichert sind.

[0030] In einer Ausführungsform der Erfindung soll die Sicherung konstanter Verdampfungsbedingungen und die Vermeidung schädlicher Effekte, die z. B. durch Integration über längere Zeitabschnitte den Strahlweg verunreinigen oder gar verschließen können, gewährleistet sein. Dazu gehören die Verunreinigung der optischen Bauelemente, wie etwa Fokussiereinrichtungen, am Strahleintritt in die Reaktionskammer durch Pulverteilchen oder die Bildung und das Wachstum von Schmelzkörpern an Elementen zur Strahlführung wie den zuvor beschriebenen Strahleintritts- und -austrittsrohren. Diese Probleme werden dadurch gelöst, dass die optischen Bauelemente und/oder die zuvor erwähnten Strahleintritts- und -austrittsrohre durch zusätzliche Beblaulungen von Pulver freigehalten werden.

[0031] Da die Verdampfung des grobkörnigen Ausgangspulvers stets mit der Bildung von laserinduziertem Plasma gekoppelt ist, dessen Dichte im Allgemeinen solche Werte erreicht, dass die optimalen Verhältnisse im Wechselwirkungsvolumen – das betrifft vor allem die Absorption über die erzeugten freien Ladungsträger, aber auch die Linsenwirkung über die modifizierte Brechzahl – merklich davon

beeinflusst werden, spielt die Wellenlänge % der Laserstrahlung eine wesentliche Rolle. Da sowohl die Absorptions- als auch die Brechzahländerung quadratisch von λ abhängen, kann der Plasmaeffekt durch kürzere Wellenlängen reduziert werden. Deshalb wird in einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens von den üblichen $\lambda = 10,6 \mu\text{m}$ des CO_2 -Lasers zur Strahlung der $9 \mu\text{m}$ -Bande dieses Lasers übergangen, die ebenfalls mit hoher Leistung erzeugt werden kann und vom Ausgangspulver gleichermaßen gut absorbiert wird. Besonders bevorzugt wird eine Wellenlänge um $9,3 \mu\text{m}$ verwendet. Die Reduzierung der Plasmaeffekte durch diese Wellenlängenverkürzung liegt bei etwa 30%, so dass eine spürbare Verbesserung der Effizienz des Verdampfungsprozesses die Folge ist.

[0032] Besondere Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens sind eine hohe Flexibilität im Hinblick auf die Materialien, die verdampft werden können, eine große Variationsbreite im Hinblick auf die Größe der erzeugten nanoskaligen Teilchen sowie deren Größenverteilung, eine hohe Effizienz der Teilchenproduktion und die Möglichkeit eines kontinuierlichen und automatisierten Prozessablaufes über lange Zeiträume hinweg.

[0033] Vorrangige Anwendungsgebiete des Verfahrens liegen dort, wo nanoskalige Pulver, insbesondere nanoskalige Keramikpulver in größeren Mengen und möglichst preiswert für moderne Technologien eingesetzt werden sollen und können.

[0034] Das erfindungsgemäße Verfahren wird nachstehend anhand der Fig. 2 bis 6 näher erläutert.

[0035] Fig. 1a veranschaulicht die Verdampfung von kompaktem Ausgangsmaterial mittels Laserstrahlung nach dem Stand der Technik.

[0036] Fig. 1b veranschaulicht die Verdampfung von pulverförmigen Ausgangsmaterial mittels Laserstrahlung nach dem Stand der Technik.

[0037] Fig. 2 veranschaulicht die Verdampfung von einzeltem grobkörnigem Ausgangsmaterial mittels Laserstrahlung gemäß der vorliegenden Erfindung.

[0038] Fig. 3 zeigt in einer Gesamtübersicht das prinzipielle Zusammenwirken aller Komponenten der erfindungsgemäßen Anordnung zur Laserverdampfung aus dem Fließbett mit einem einzigen Laserstrahl.

[0039] Fig. 4 zeigt detaillierter ein erfindungsgemäßes Ausführungsbeispiel für ein Fließbett mit definiertem Verdampfungsbereich.

[0040] Fig. 5 zeigt die Grundanordnung für das Mehrstrahlverfahren mit fünf Lasern.

[0041] Fig. 6 ist ein Querschnitt durch die Wechselwirkungszone in Richtung der Laserstrahlen und zeigt das Intensitätsprofil bei fünf überlagerten Laserstrahlen.

[0042] In Fig. 1a trifft ein Laserstrahl 2 auf das in kompakter Form vorliegende Ausgangsmaterial auf, worauf ein Teil des Materials verdampft (Materialdampf 28), ein Teil schmilzt (Schmelze 27) und große Teile der durch den Laserstrahl eingebrachten Energie in das kalte Ausgangsmaterial abfließen (Wärmeleitung 29).

[0043] In Fig. 1b trifft ein Laserstrahl 2 auf das in pulverförmiger Form in einem nicht dargestellten Gefäß vorliegende Ausgangsmaterial auf, worauf ein Teil des Materials verdampft (Materialdampf 28), ein Teil des Pulvers schmilzt und einen Schmelzkörper 30 ausbildet und wiederum große Teile der durch den Laserstrahl eingebrachten Energie in das kalte Reservoir des Ausgangsmaterials abfließen (Wärmeleitung 29).

[0044] Fig. 2 zeigt wie beim erfindungsgemäßen Verfahren der Laserstrahl 2 auf die vereinzelt Teilchen des Ausgangsmaterials auftrifft und diese verdampft (verdampfende Teilchen 32). Ein Strom 31 aus Trägergas und verdampften

Teilchen bewirkt hier den Abtransport aus der Wechselwirkungszone.

[0045] In Fig. 3 wird die Strahlung 2 des CO_2 -Hochleistungslasers 1 über eine geeignete Strahlführung – hier symbolisiert durch einen Spiegel 3 – und eine Fokussiereinrichtung – hier symbolisiert durch eine Fokussierlinse 4 – gebündelt in die zentrale Komponente der Anordnung, die Reaktionskammer 5, gelenkt. Deren Herzstück ist das Fließbett, in dem die Vereinzelung der Teilchen des grobkörnigen Ausgangsmaterials 6 erfolgt. Dazu dient das Arbeitsgas 9. Die Strömung dieses Arbeitsgases 9 wird durch eine Vorrichtung zur Arbeitsgaszufuhr 10 im Zusammenspiel mit einer Fritte 8 so geregelt, dass ein definierter Teilchen-Gas-Wirbel 7 entsteht.

[0046] Das im Verdampfungsprozess erzeugte Nanopulver wird durch das nun als Trägergas 12 fungierende Arbeitsgas rasch aus der Wechselwirkungszone 19, unterstützt durch eine Absaugung 13, befördert und in geeigneten Vorrichtungen zur Abscheidung 14 gesammelt. Diese können gleichzeitig zur Trennung der Nanoteilchen von eventuell verschleppten Ausgangspartikeln dienen.

[0047] Die Kontinuität des Prozesses sichert eine Nachfülleinheit 11, die dafür sorgt, dass das Füllniveau des Ausgangspulvers stets innerhalb der vorgegebenen Toleranzen bleibt.

[0048] Ein weiteres Merkmal in Fig. 3 ist die online-Kontrolle und die gegebenenfalls erforderliche Nachregelung der Parameter des Teilchen-Gas-Wirbels 7 (Dichte, Geometrie). Dazu wird mittels des Infrarot-Detektors 15 der Strahlungsanteil erfasst, der durch die gesamte Wechselwirkungszone 19 hindurchgeht, ohne absorbiert oder gestreut worden zu sein. Wie bereits erläutert, sollte er nachweisbar, aber nicht zu groß sein (Größenordnung 2% der eingestrahnten Leistung), um eine optimale Verdampfung zu sichern. Dazu wird das Detektorsignal 16 in einer Regeleinheit 17 so aufbereitet, dass mittels des resultierenden Regelsignals 18 die Arbeitsgaszufuhr 10 stets so eingestellt wird, dass der Teilchen-Gas-Wirbel optimal den Prozessanforderungen entspricht.

[0049] In der in Fig. 4 gezeigten Vorrichtung sind konstante Verdampfungsbedingungen gesichert und schädliche Effekte durch unerwünschte Pulveransammlungen werden vermieden. So werden die Strahlwege vom Eintritt in die Reaktionskammer 5 bis zum Anfang der Wechselwirkungszone 19 und von deren Ende bis zum Austritt aus der Reaktionskammer 5 durch ein Strahleintrittsrohr 20 und ein Strahlaustrittsrohr 21 gekapselt und diese Strahlführungsrohre durch zusätzliche Beblasungen 23 von Pulver freigehalten. Um die Position des Teilchen-Gas-Wirbels 7 und seine Geometrie möglichst gut zu fixieren, sind ferner Leitbleche 22 zur Führung dieses Wirbelbereiches vorgesehen.

[0050] Die Fig. 5 und 6 illustrieren ein Ausführungsbeispiel für das Mehrstrahlverfahren mit fünf Lasern. Während Fig. 5 die entsprechende Grundanordnung zeigt, ist in Fig. 6 ein typisches Beispiel für die Geometrie der Wechselwirkungszone und das aus den fünf Lasern resultierende Summenintensitätsprofil 34 der Strahlung dargestellt. Fünf Hochleistungslaser 1 sind mit ihren Versorgungseinrichtungen 25 und Kühlaggregaten 26 so kompakt aufgestellt, dass eine platzsparende und einfache Führung (angedeutet sind die fünf Umlenkspiegel 3) der Einzelstrahlen 2 zur Reaktionskammer 5 realisiert wird. Die Spiegel 3 sind frei positionierbar und jede einzelne Fokussierlinse der Fokussiereinrichtung 24 ist justier- und in Strahlrichtung ausreichend verschiebbar. Durch die Aufteilung der Gesamtstrahlungsleistung von z. B. 10 kW in schwächere Einzelstrahlen von z. B. $5 \times 2 \text{ kW}$ können die Linsen der Fokussiereinrichtung 24 als Transmissionsbauelemente für die Einkopplung der

Strahlung in die Reaktionskammer 5 genutzt werden und bilden gleichzeitig einen vakuumdichten Abschluss der Reaktionskammer 5, so dass die Zahl der erforderlichen optischen Bauelemente auf ein Minimum reduziert wird.

[0051] Den verfahrenstechnischen Vorteil von Mehrstrahlanordnungen illustriert noch einmal Fig. 6 am Beispiel der Formung eines Quasi-Rechteckprofils aus den fünf Einzelstrahlen am Ort des Teilchen-Gas-Wirbels mit den bereits vorstehend geschilderten Vorzügen im Hinblick auf die Effizienz der Laserverdampfung. Es wird deutlich, dass sich die Intensitätsprofile 33 der Einzelstrahlen zu einem Summenintensitätsprofil 34 überlagern, das über die gesamte Breite des Linienfokus die Intensitätsschwelle 35 für die Laserverdampfung überschreitet.

BEZUGSZEICHENLISTE

1 Hochleistungslaser	
2 Laserstrahl	
3 Spiegel (Strahlführung)	
4 Fokussierlinse (Strahlformung)	
5 Reaktionskammer	5
6 Grobkörniges Ausgangsmaterial	
7 Teilchen-Gas-Wirbel	
8 Fritte	
9 Arbeitsgas	
10 Arbeitsgaszufuhr	
11 Nachfülleinheit	
12 Trärgas mit Nanopartikeln	
13 Absaugung	
14 Einrichtung zur Pulverabscheidung	
15 Strahlungsdetektor	
16 Detektorsignal	
17 Regeleinheit	
18 Regelsignal	
19 Wechselwirkungszone	
20 Strahleintrittsrohr	20
21 Strahlaustrittsrohr	
22 Leitbleche	
23 Beblasung	
24 Fokussiereinrichtung + Abschluss der Reaktionskammer	
25 Laserversorgungseinrichtungen	25
26 Kühlaggregate	
27 Schmelze	
28 Materialdampf	
29 Wärmeleitung	
30 Schmelzkörper	
31 Strom aus Trärgas und verdampftem Material	
32 verdampfende Teilchen	
33 Intensitätsprofile der Einzelstrahlen	
34 Summen-Intensitätsprofil	30
35 Intensitätsschwelle der Laserverdampfung	35

Patentansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung nanoskaliger Pulver aus grobkörnigem Ausgangsmaterial (6) mittels Laserverdampfung, umfassend die Schritte:
 - (a) Vereinzelnen der Teilchen des Ausgangsmaterials (6),
 - (b) Verdampfen der vereinzelten Teilchen des Ausgangsmaterials (6) durch Laserstrahlung (2),
 - (c) Rekondensieren der verdampften Teilchen zu nanoskaligen Teilchen,
 - (d) Abführen der nanoskaligen Teilchen aus dem Bereich (19) der Wechselwirkung mit der Laserstrahlung (2) und
 - (e) Abscheiden der nanoskaligen Teilchen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Vereinzelung der Teilchen in Schritt (a) durch strömendes Fluid erfolgt.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Vereinzelung der Teilchen durch einen Gasstrom (9) erfolgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Laserstrahlung (2) von einem Hochleistungslaser (1) stammt.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Hochleistungslaser (1) ein CO₂-Laser ist.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Laserstrahlung (2) die CO₂-Laserstrahlung der 9-µm-Bande, vorzugsweise einer Wellenlänge um 9,3 µm ist.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Vereinzelnen der Teilchen des Ausgangsmaterials (6) in Schritt (b) im Fließbett erfolgt, das in eine Reaktionskammer (5) integriert ist, indem durch regulierte Zufuhr eines Arbeitsgases (9) ein Teilchen-Gas-Wirbel (7) erzeugt wird, so dass der direkte mechanische Kontakt zwischen den Teilchen des Ausgangsmaterials (6) weitgehend reduziert wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Verdampfen der vereinzelten Teilchen in Schritt (c) durch einen Laserstrahl (2) erfolgt, der in die Reaktionskammer gelenkt und durch eine Fokussierrichtung (4, 24) gebündelt wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Abführen der nanoskaligen Teilchen in Schritt (d) durch den Gasstrom (9, 12) erfolgt, in dem auch die Teilchen des Ausgangsmaterials (6) vereinzelte wurden.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das grobkörnige Ausgangsmaterial (6) kontinuierlich nachgeliefert und das hergestellte nanoskalige Pulver kontinuierlich abtransportiert wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Abscheiden in Schritt (e) weiterhin das Abtrennen von eventuell verschlepptem Ausgangsmaterial (6) umfasst.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Laserstrahlung (2) aus mehreren Teilstrahlen (2) besteht, die von jeweils separaten Lasern (1) stammen oder durch Strahlteilung erzeugt werden.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 12, soweit sie auf Anspruch 8 zurückbezogen sind, dadurch gekennzeichnet, dass die Fokussiereinrichtung (4, 24) aus einer oder mehreren Linsen besteht, die so angeordnet sind, dass sie gleichzeitig als vakuumdichter Abschluss der Reaktionskammer (5) dienen.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 13, soweit sie auf Anspruch 7 zurückbezogen sind, dadurch gekennzeichnet, dass die durch den Teilchen-Gas-Wirbel (7) hindurchgehende und dort nicht absorbierte bzw. nicht gestreute Strahlung registriert wird und ein geliefertes Signal die Zufuhr des Arbeitsgases (9) und gegebenenfalls die Nachlieferung von Ausgangsmaterial (6) steuert, so dass ein weitgehend konstanter Teilchen-Gas-Wirbel (7) entsteht.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 14, soweit sie auf Anspruch 7 zurückbezogen sind, dadurch gekennzeichnet, dass die Ausbildung des Teilchen-Gas-Wirbels (7) und der Bereich (19) der Wechselwirkung desselben mit der Laserstrahlung (2) durch geeig-

nete Einrichtungen (20, 21, 22) räumlich begrenzt werden.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 15, soweit sie auf Anspruch 8 zurückbezogen sind, dadurch gekennzeichnet, dass die Fokussiereinrichtung (4, 24) 5 und/oder die Vorrichtungen zur räumlichen Begrenzung aus Anspruch 13 (20, 21, 22) zur Vermeidung der Ansammlung von Verunreinigungen beblasen werden.

17. Vorrichtung zur Erzeugung nanoskaliger Pulver aus grobkörnigem Ausgangsmaterial, insbesondere zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 16, mit einer Reaktionskammer (5), einer Arbeitsgaszufuhr (10) zur Erzeugung eines Teilchen-Gas-Wirbels (7) aus dem grobkörnigen Ausgangsmaterial (6) und dem Arbeitsgas (9) in der Reaktionskammer (5) und einer Einrichtung (14) zur Abscheidung des erzeugten nanoskaligen Pulvers sowie einer Laserstrahlanordnung (1, 2, 3, 4, 24) zur Erzeugung eines Bereichs (19) der Wechselwirkung zwischen Laserstrahl(en) (2) und Teilchen-Gas-Wirbel in der Reaktionskammer (5). 20

18. Vorrichtung nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Laserstrahlanordnung (1, 2, 3, 4, 24) ein oder mehrere Laserquellen (1) und/oder Einrichtungen zur Zerlegung eines Laserstrahls in Teilstrahlen (2) aufweist. 25

19. Vorrichtung nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Laserstrahlanordnung (1, 2, 3, 4, 24) drei bis fünf Laserstrahlquellen (1) aufweist.

20. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 17 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Laserstrahlanordnung (1, 2, 3, 4, 24) eine Fokussiereinrichtung (4, 24) aufweist. 30

21. Vorrichtung nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Fokussiereinrichtung (4, 24) zugleich die Reaktionskammer (5) vakuumdicht abschließt. 35

22. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 17 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass die optische Achse des oder der Laserstrahlen (2) annähernd senkrecht zur Strömungsrichtung des Gases (9, 12) angeordnet ist. 40

23. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 17 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass im Bereich des Eintritts eines Laserstrahls in die Reaktionskammer (5) ein Strahleintrittsrohr (20) und im Bereich des Austritts des Laserstrahls aus der Reaktionskammer (5) ein Strahlaustrittsrohr (21) vorgesehen ist. 45

24. Vorrichtung nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass eine Beblasung (23) vorgesehen ist, um das Strahleintrittsrohr (20) und das Strahlaustrittsrohr (21) frei von Verunreinigungen zu halten. 50

25. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 17 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass eine Messeinrichtung (15) zur Erfassung der nicht absorbierten Laserstrahlung vorgesehen ist.

26. Vorrichtung nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass die Messeinrichtung (15) mit einer Regeleinheit (17) verbunden ist zur Ansteuerung der Arbeitsgaszufuhr (10) und/oder einer Nachfülleinheit (11) zur Erzeugung eines weitgehend konstanten Teilchen-Gas-Wirbels (7). 60

27. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 17 bis 26, dadurch gekennzeichnet, dass Leitbleche (22) im Bereich um die Wechselwirkungszone (19) zur räumlichen Begrenzung des Teilchen-Gas-Wirbels (7) vorgesehen sind. 65

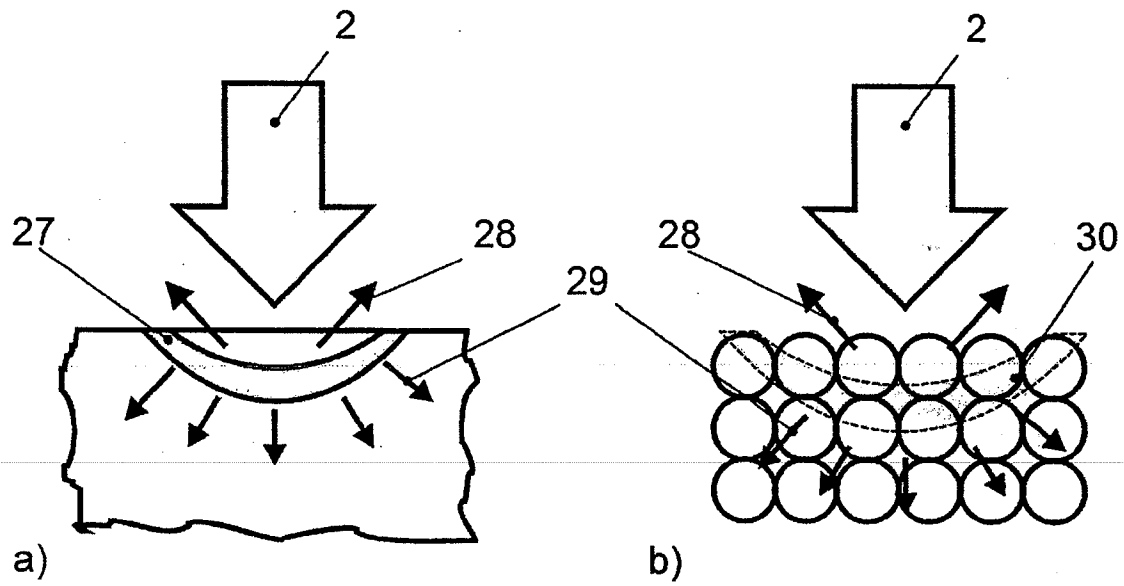


Fig. 1

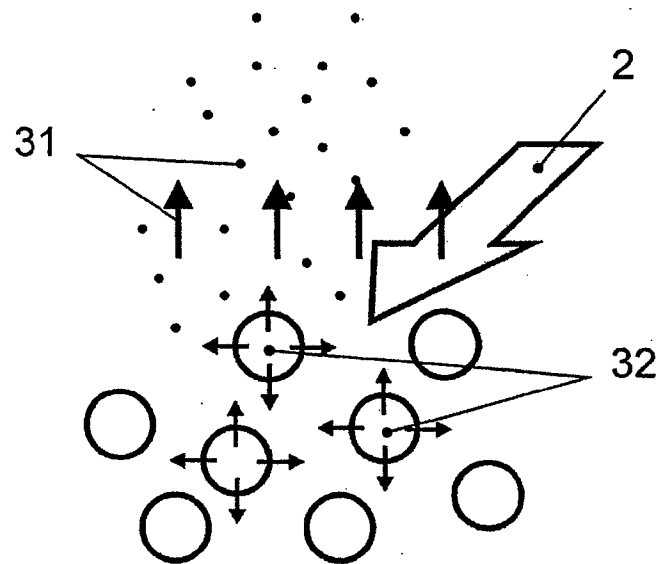


Fig. 2

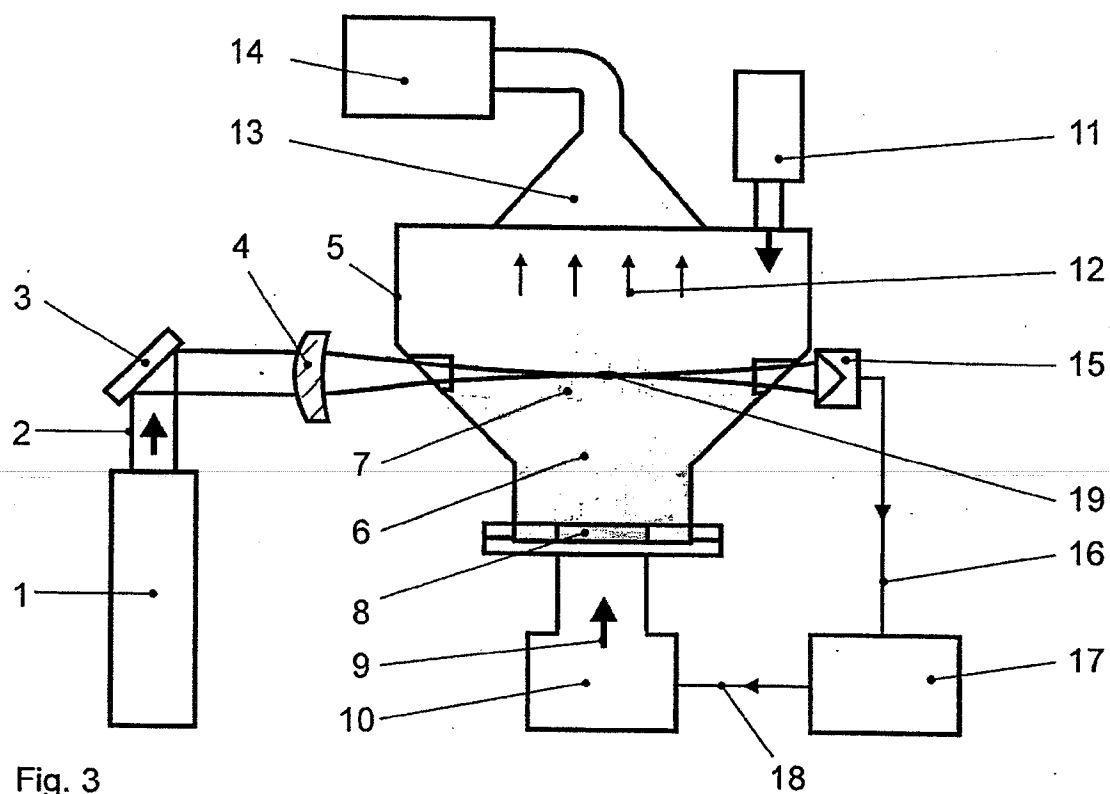


Fig. 3

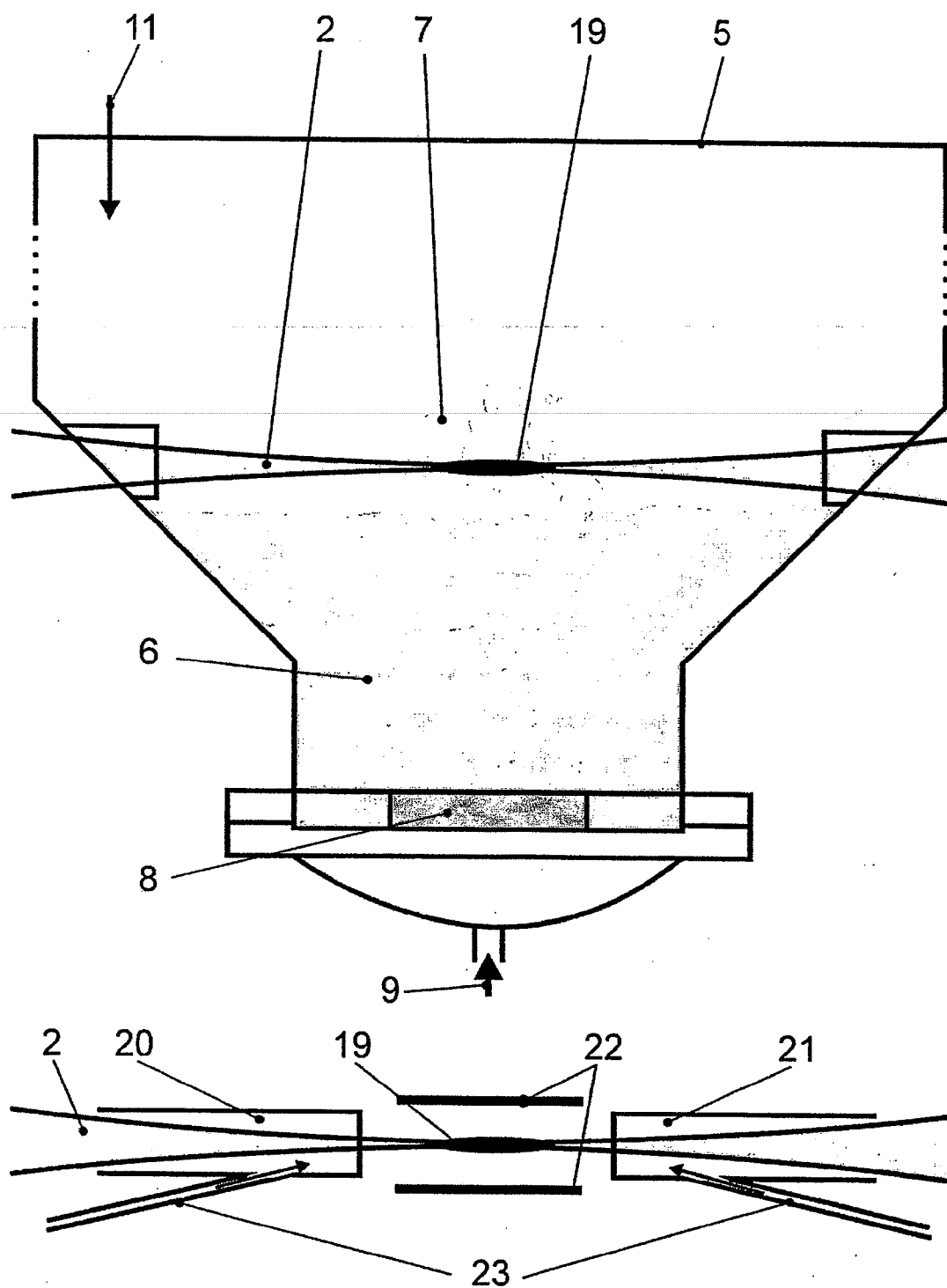


Fig. 4

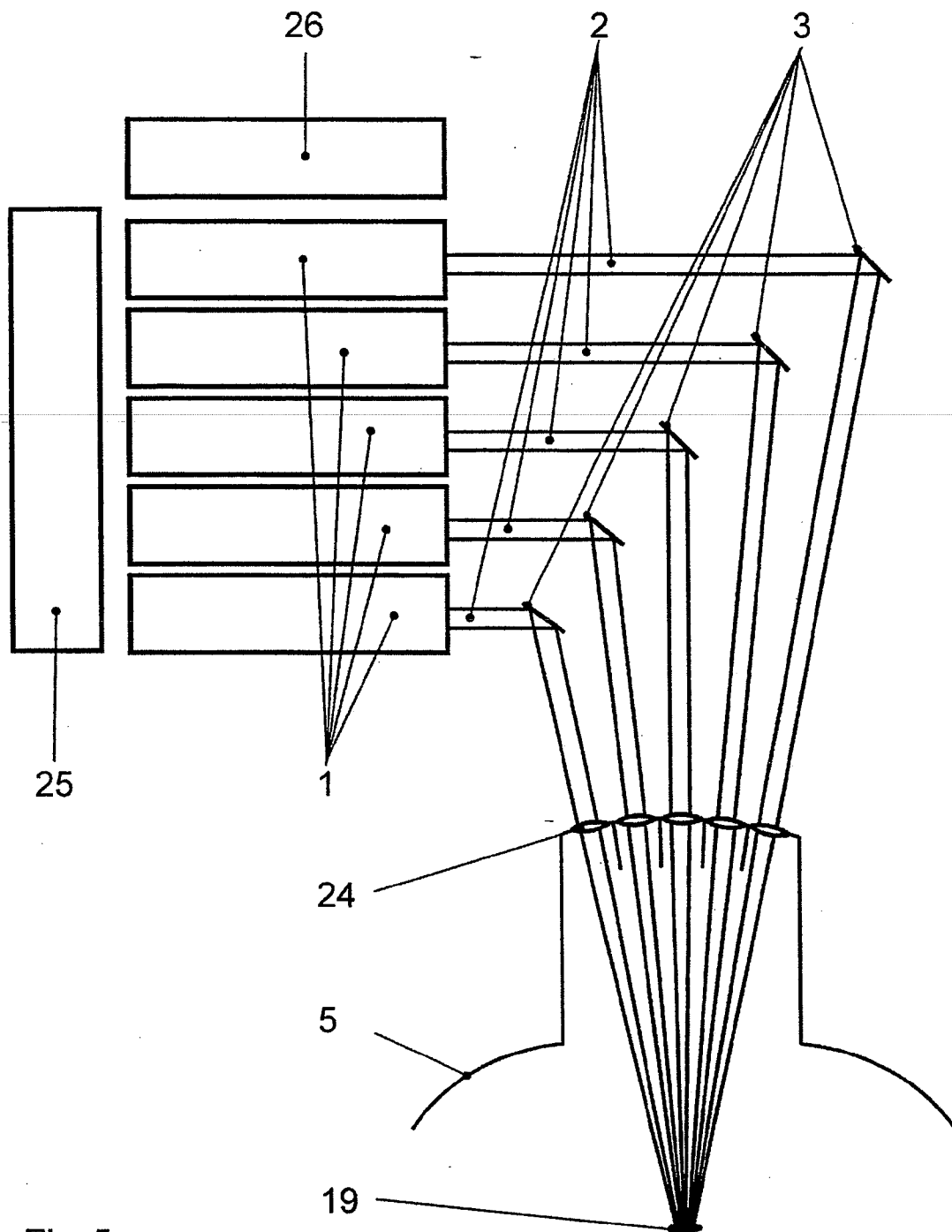


Fig. 5

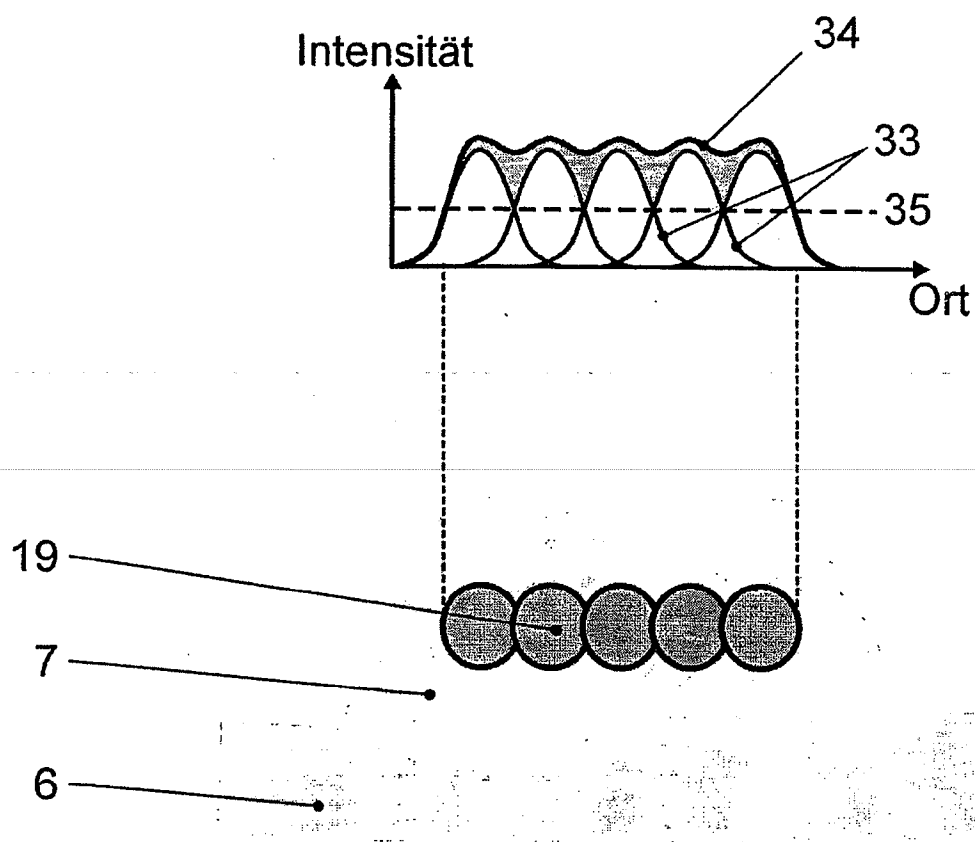


Fig. 6